

CONTROLE DE LA MORPHOLOGIE DES POUDRES PAR L'AJOUT DE FONDANTS : APPLICATION A UN LUMINOPHORE

F. Duault^{1,2,*}, M. Junker^{1,2}, P. Grosseau¹, B. Guilhot¹, P. Iaconi²,
B. Moine³, T. Le-Mercier⁴

*1-Centre SPIN, département PC2M, Ecole Nationale Supérieure des mines de Saint Etienne,
158 cours Fauriel, F-42023 Saint Etienne, Cedex 2.*

** duault@emse.fr*

*2-LPES-CRESA, EA1174, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, F-06108, Nice
Cedex 2*

3-LPCML, Université Claude Bernard Lyon I, 10 rue AM Ampère 69622 Villeurbanne Cedex

4-Centre de Recherche Rhodia, 52, rue de la Haie Coq, F-93308 Aubervilliers Cedex

Résumé. Ce travail porte sur l'amélioration du procédé de fabrication des luminophores et en particulier un phosphate de lanthane : $\text{LaPO}_4\text{:Ce, Tb}$ (LaCeT). L'influence de fondants carbonatés (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ,...) sur la taille et la forme des grains du luminophore y est décrite. Pour ce faire des analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées.

Des résultats concluants ont pu en être tirés : des grains de morphologie contrôlée (forme de sphères ou de plaquettes) et de taille adaptée (modulable de 0,1 à 10 μm) ont pu être synthétisés. Par ailleurs, la photoluminescence des poudres obtenues a été contrôlée et il a été montré que l'effet du fondant n'est pas dommageable aux propriétés optiques des luminophores finales.

INTRODUCTION

Les luminophores sont des solides luminescents minéraux, utilisés dans la fabrication des écrans de télévision, des écrans plasma, des lampes tri-chromatiques,...

La morphologie des luminophores (taille et forme des grains) est un des paramètres clé dans leurs applications industrielles. En effet, la taille et la forme des grains ont une influence importante sur l'intensité d'émission et sur le rendement du luminophore [1]. Ainsi contrôler la morphologie du précurseur c'est améliorer sa qualité.

Les grains de luminophore doivent être non agrégés et leur granulométrie, variable suivant l'application visée, doit être comprise entre 3 et 8 μm , taille adaptée à la technique de dépôt du luminophore [1, 2]. Concernant la fabrication des lampes tri-chromatiques, principale application du LaCeT ici-étudié, la technique de dépôt consiste à mettre en contact l'intérieur de la paroi du tube avec une suspension contenant les luminophores à déposer [3]. Les grains de luminophores doivent donc être de taille la plus homogène possible et en particulier ne pas être constitués d'agglomérats ni d'agrégats. En effet si tel était le cas des problèmes de mise en suspension, liés en particulier à la sédimentation, pourraient en découler. De plus, une compacité optimale de la poudre, augmente la brillance du dispositif et permet de réduire les coûts de production.

Pour améliorer le rendement de photoluminescence, les grains doivent également avoir une surface la plus régulière possible et une densité cristalline élevée.

Dans l'industrie, les luminophores sont généralement élaborés à partir d'oxydes ou de carbonates par réaction à l'état solide : traitement thermique à haute température en présence de fondants mais cette technique ne permet de contrôler ni l'homogénéité chimique, ni la morphologie des grains ni la taille des particules de luminophore sans l'ajout d'une étape de broyage néfaste aux propriétés optiques.

Depuis quelques années, l'utilisation de précurseurs élaborés par voie humide (phosphate de Tr, borate de Tr,... commercialisés par la société Rhodia) a permis l'obtention de luminophores avec des morphologies et des distributions de taille de particules mieux contrôlées.

Afin de contrôler la morphologie des grains, une méthode consiste à ajouter des fondants (Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , MgF_2 ,...) aux précurseurs lors du traitement thermique [2, 4]. Cette technique a été optimisée pour la synthèse d'un phosphate de lanthane [3]. Dans d'autres domaines (notamment celui de la croissance cristalline), il a été montré qu'il est possible de modifier la morphologie de cristaux par l'intermédiaire de certains ajouts [5, 6]. Par ailleurs, la solubilité de la phase en question dans le fondant a été identifiée comme étant un paramètre important [7].

Ce travail porte sur l'élaboration du luminophore vert utilisé dans lampes tri-chromatiques $(\text{La,Ce,Tb})\text{PO}_4$, par interactions entre un précurseur chimiquement homogène et de granulométrie contrôlée avec un fondant. C'est donc plus particulièrement, le couple précurseur-fondant qui fait l'objet de ce travail.

PROCEDURE EXPERIMENTALE : PREPARATION DES ECHANTILLONS

La poudre de $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ (LaCeT) est obtenue à partir d'un précurseur, synthétisé par coprécipitation, par la société Rhodia.

La composition en terre rare du précurseur est donnée dans le tableau 1 et restera constante dans toutes les expériences décrites ci-après.

La	Ce	Tb
$1-x-y=0.57$	$x=0.29$	$y=0.14$

Tableau 1. Composition de $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$

Le précurseur de LaCeT se présente sous forme d'une poudre blanche constituée d'agglomérats de $5\mu\text{m}$, eux-même constitués de grains sphériques de taille comprise entre $0,1$ et $0,2\mu\text{m}$ (figure 1).

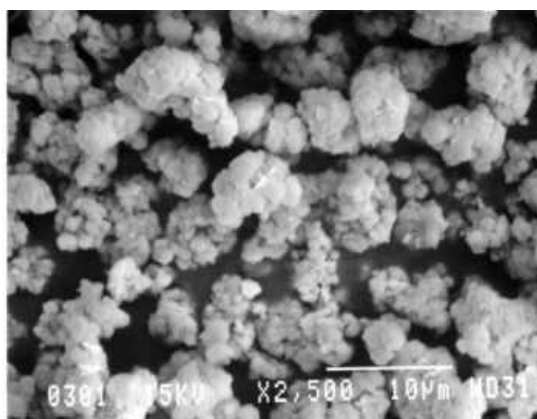


Figure 1. Photographie MEB du précurseur de LaCeT

Le mélange du fondant et du précurseur se fait dans un solvant : après avoir ajouté les masses respectives de précurseur et de fondant dans un bécher rempli d'éthanol anhydre, la suspension est mélangée par agitation magnétique et chauffée simultanément jusqu'à l'évaporation complète du solvant. Le produit ainsi obtenu est alors placé dans une nacelle en alumine puis subit le traitement thermique indiqué sur la figure 2.

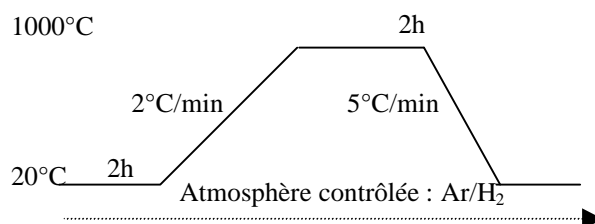


Figure 2. Traitement thermique utilisé

Les fondants étudiés ici sont : Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3 . La quantité de fondant introduit varie de 0,5% à 3% massique par rapport à la somme de terres rares.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Influence du cation constitutif du fondant sur la morphologie du luminophore

Les figures 3 à 6 montrent les clichés MEB (JEOL 840) de LaCeT obtenus à partir de mélanges de précurseurs et de fondants, respectivement Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3 , calcinés suivant le protocole décrit précédemment. La quantité de fondant est dans tous les cas de 1% atomique en cation.

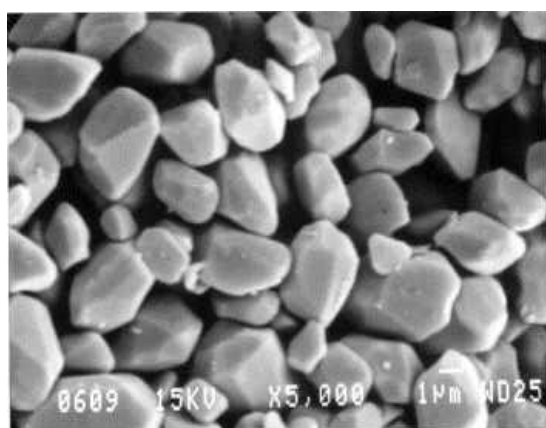


Figure 3. LaCeT , Li_3PO_4 à 1% (1000°C)

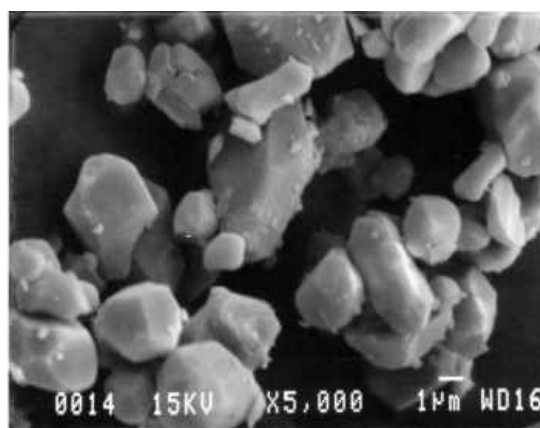


Figure 4. LaCeT , Li_2CO_3 à 1% (1000°C)

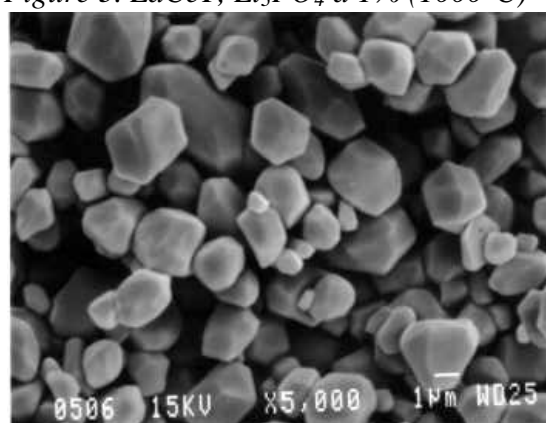


Figure 5. LaCeT , Na_2CO_3 à 1% (1000°C)

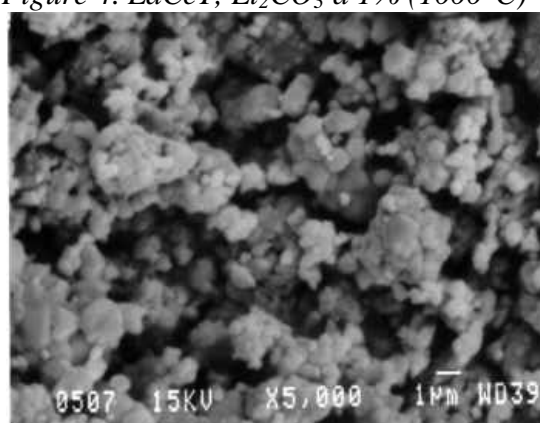


Figure 6. LaCeT , K_2CO_3 à 1% (1000°C)

Les fondants Li_3PO_4 , et Li_2CO_3 (figures 3 et 4), conduisent à la formation de grains de LaCeT facettés et réguliers de taille 3-4 μm . En présence de Na_2CO_3 (figure 5), les grains obtenus présentent le même faciès mais la granulométrie est plus fine. Enfin, le fondant

K_2CO_3 (figure 6), à pour effet de casser les agrégats du précurseur avec la formation des grains de taille nettement inférieure ($<1\mu m$).

Il y a donc bien une relation de cause à effet entre la nature du cation du fondant ajouté (à anion identique) et la morphologie finale des grains de phosphate : plus le rayon du cation est petit, plus les grains de phosphate de lanthane sont gros.

Ceci laisse supposer un effet lié à la diffusion du cation dans le phosphate lors du traitement thermique.

2. Influence de la quantité de fondant sur la morphologie du luminophore

Nous avons étudié l'influence du pourcentage de Li_2CO_3 ajouté sur la morphologie finale des grains après traitement identique selon le protocole décrit au paragraphe 1.1. Les clichés M.E.B. des échantillons sont présentés sur les figures 7 à 11.

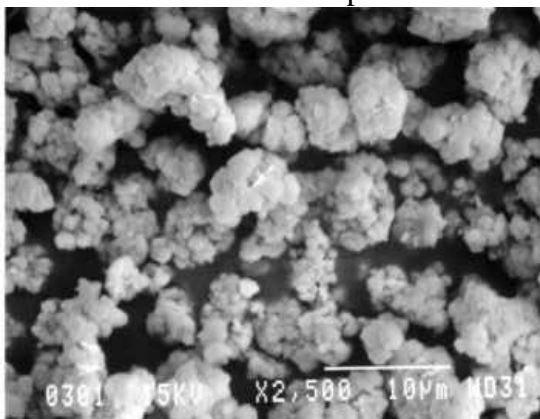


figure 7 : 0% Li_2CO_3

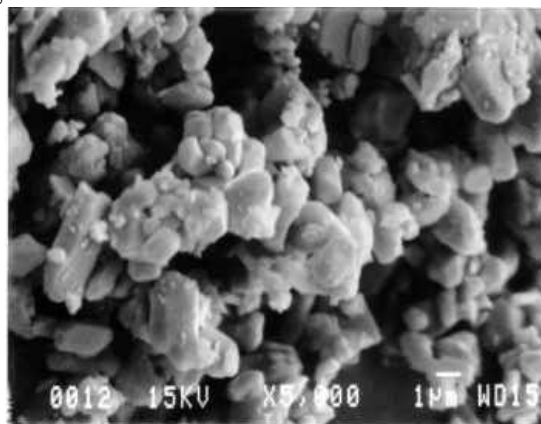


figure 8 : 0.5% Li_2CO_3

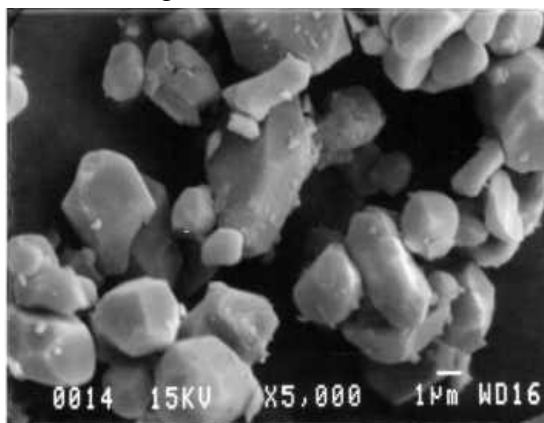


figure 9 : 1% Li_2CO_3

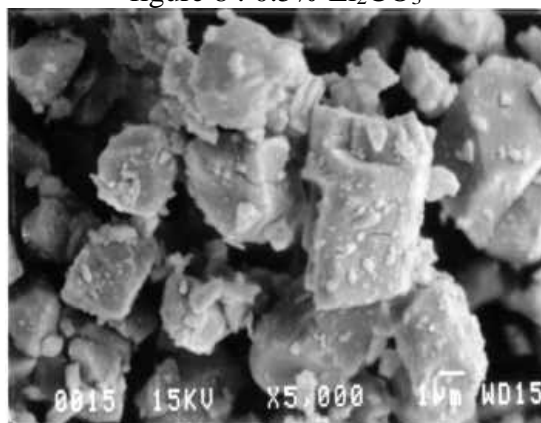


figure 10 : 2% Li_2CO_3

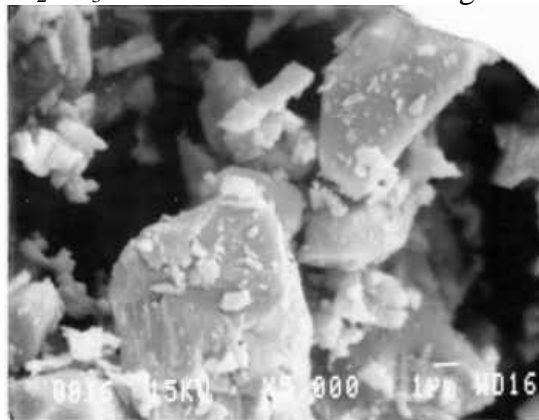


figure 11 : 3% Li_2CO_3

figures 7. à 11. Photographies MEB du mélange LaCeT, Li_2CO_3 à différents pourcentages massiques après traitement thermique

Le tableau 2 reprend les principales caractéristiques des échantillons obtenus après traitements.

La tendance générale constatée est une augmentation de la taille des grains jusqu'à 3 % massique d'ajout de Li_2CO_3 .

Nous remarquons également qu'en dessous de 1 % d'ajout les grains forment des agrégats ce qui n'est plus le cas pour les ajouts de 1 à 3 %.

Pourcentage de Li_2CO_3 ajouté (massique)	Taille moyenne des grains (μm)	Observations générales
0	0,1	forme sphérique
0,5	0,5 - 2	forme isotrope avec nombreuses facettes planes, agrégats
1	2 - 4	forme isotrope avec nombreuses facettes planes
2	4 - 7	forme parallélipédique, petits fragments en surface
3	7 - 10	forme parallélipédique, petits fragments en surface

Tableau 2. Influence du pourcentage d'ajout de Li_2CO_3 sur la morphologie des grains

Au niveau de la morphologie l'action du fondant est également fonction de son pourcentage. En effet la forme des grains passe de sphérique à celle de plaquette pour 0,5% puis de polyèdres quasi isotropes pour 1% à celle de parallélipèdes pour 2 et 3%.

L'ajout de Li_2CO_3 au composé de départ entraîne, après le traitement décrit dans le protocole au paragraphe 1.1, une modification de la morphologie du composé final, aussi bien au niveau de la taille des grains qu'au niveau de leur forme, qui est fonction du pourcentage d'ajout.

3. Spectre de réflexion diffuse, intensité d'émission et rendement

Le spectre de réflexion diffuse des échantillon préparé dans des conditions optimales (1100°C sous Ar + H_2 1 % ou N_2 pendant 1h) avec et sans ajout ne présentent pas de différence.

De plus, leurs intensités d'émission ainsi que leurs rendements de transfert ont les mêmes valeurs, aux erreurs de mesure près.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Cette étude a révélé que deux paramètres ont une influence sur le grossissement de grains du LaCeT : la quantité initiale du fondant ajouté et la nature du fondant.

Etant donné la complexité des phénomènes mis en jeu au cours du grossissement, l'influence de chacun de ces paramètres ne peut être individualisée : elle se répercute sur tout les étapes du processus.

D'une manière générale, ces paramètres influencent le mouillage du LaCeT par la phase liquide, sur la solubilité de la phase solide dans le liquide, sur la viscosité de la phase liquide...

Les résultats présentés ici montrent que la nature du cation du fondant ajouté a un rôle essentiel sur le grossissement des grains. Il semble que ce soit la taille de celui-ci qui intervienne comme paramètre déterminant.

Le cation alcalin du fondant peut diffuser dans les grains de phosphate. Cette diffusion sera d'autant plus facile que la taille du cation est faible.

De plus, la concentration en élément diffusant sera la plus élevée à proximité de la surface des grains, modifiant alors en surface les propriétés physico-chimiques du phosphate. Ce phénomène a pour conséquences, d'une part la modification de la cinétique de grossissement des grains, d'autre part la variation de la solubilité du phosphate dans le liquide. Ceci peut alors entraîner une modification de la cinétique de dissolution au cours de l'étape de mûrissement.

Le mécanisme d'action des fondant sur la morphologie du LaCeT semble similaire à celui d'un frittage en phase liquide se déroulant en trois étapes :

- La formation d'une phase liquide (LiPO_3 qui fond à 600°C)
- La dissolution d'une petite quantité de LaPO_4 par la phase liquide (réaction entre LaPO_4 et LiPO_3) puis la précipitation de LaPO_4 .
- Le mûrissement d'Ostwald

PERSPECTIVE

Une étude sur l'interaction précurseur-fondant est actuellement menée sur un luminophore de type aluminat. Le précurseur est également fourni par la société Rhodia. La figure 12 montre la morphologie de la poudre de précurseur.

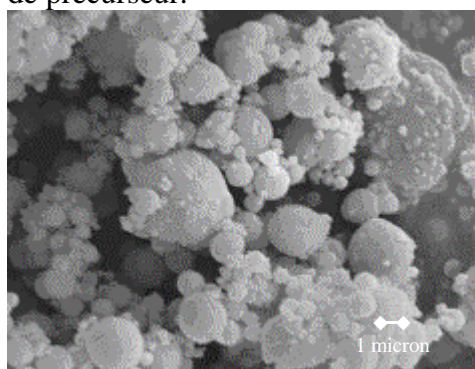
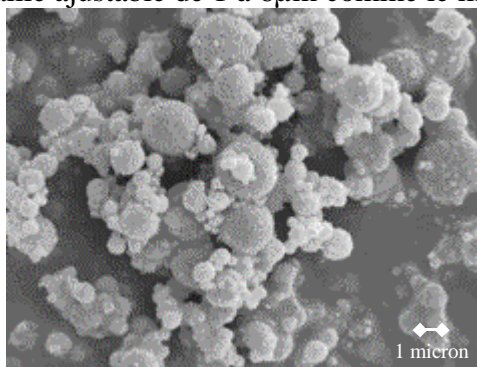
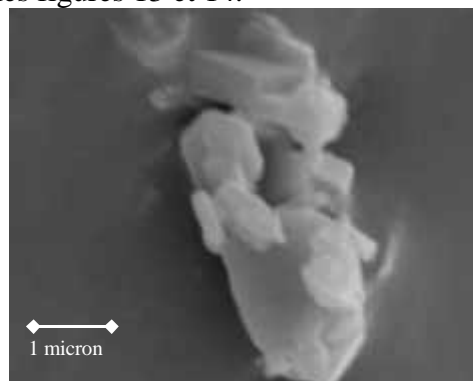


figure 12. Photographie MEB du précurseur de luminophore type aluminat

A partir de ce précurseur à grains sphériques, des poudres de luminophores ont pu être synthétisées. Les grains peuvent être sphériques ou sous forme de plaquettes hexagonales et de taille ajustable de 1 à $6\mu\text{m}$ comme le montrent les figures 13 et 14.



Poudre d'aluminat sans fondant -
Grandissement x5000



Poudre d'aluminat avec fondant -
Grandissement x15000

figures 13 et 14. Photographies MEB de la poudre de luminophore de type aluminat sans et avec fondant.

CONCLUSION

Cette étude montre qu'il est possible, grâce à l'ajout d'un fondant déterminé et en quantité appropriée, de contrôler la granulométrie de la poudre de luminophore et d'obtenir des grains de la forme désirée : sous forme sphérique, parallélépipédique, ou de plaquettes.

Le mécanisme d'action des fondants sur la morphologie des grains de LaCeT semble être similaire à un mécanisme de frittage en phase liquide.

De nouvelles expériences sont à entreprendre pour comprendre le mécanisme d'action des fondants sur ces poudres et notamment vérifier les rôles de la viscosité du fondant, la solubilité de la poudre dans le fondant et la mouillabilité des grains de poudres avec le fondant utilisé, le tout à la température de réaction.

REFERENCES

1. S. Shionoya, W. M. Yen, Phosphor Handbook, (1998)
2. S. Oshion K. Kitamura, T. Shigeta, S. Horii, T. Matsuoka, S. Tanaka, H. Kobayashi, Journal of the electrochemical society 146 (1999) 392-399
3. M. Junker, *Thèse ENSM-SE* (1995)
4. L.S. Joung, J.J. Eun, *Brevet n°2 808 799 Samsung SDI CO LTD-KR*
5. L. Amathieu, *Thèse Aix Marseille III* (1985)
6. C.H. Lo, J.G. Duh, B.S. Chiou, C.C. Peng, L. Ozawa, *Materials chemistry and physics* 71 (2001) 179-189
7. D. Ehrentraut, M. Pollnau, *J. of Crystal Growth*, 234 (2002) 533-538